LANE LIBRARY. STANFORD UNIVERSITY
Lane Medical Library

Strukturuntersuchungen von Zahnamalgamen.

1931

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Zahnheilkunde

der hohen medizinischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Vonhof

approb. Zahnarzt aus Neupetershain.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 1931.

Erlangen

Gutenberg-Druckerei (Reinhold & Limmert)

1932.

992-141

Referent: Herr Professor Dr. Christian Greve

Dekan: Herr Professor Dr. Konrad Schübel

Bevor die Zinn-Silber-Amalgame z. T. mit noch anderen Beimengungen in der Zahnheilkunde allgemein als Ausfüllmaterial für kariöse Zähne verwendet wurden, sollen Amalgame benutzt worden sein, die aus nur einem Metall, verbunden mit Quecksilber, bestanden. Es erscheint nicht gerade wahrscheinlich, daß dem so gewesen ist; denn Metalle wie z. B. Cadmium, Zinn, Zink, Silber geben mit Quecksilber keine brauchbaren Resultate. Wenn mit Silber Erfolge erzielt worden sind, so liegt das daran, daß kupferhaltiges Münzsilber benutzt wurde. Außer dem Cu-Amalgam, das lange Zeit (zum Teil auch heute noch) in der Praxis verwendet wurde, erschien kein anderes der Zweistoffamalgame geeignet. Die einen sind nicht mundbeständig oder erhärten bei Mundtemperatur nicht genügend, andere sind giftig oder lassen sich nicht gut verarbeiten, wie z. B. Aluminium, dessen Amalgamation unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Wieder andere sind beträchtlichen Volumschwankungen unterworfen und anderes mehr. Am besten eignen sich zur Amalgamherstellung die Zinnsilberlegierungen, jedenfalls als Grundlage der Feilung.

Die im Handel befindlichen „Amalgame“ sind eigentlich noch keine solchen mit Ausnahme des Cu-Amalgams, bei welchem das Kupfer schon mit der zum Anreiben der plastischen Füllung erforderlichen Menge Quecksilber vermengt ist. Bei allen anderen „Amalgamen“, besser Feilungen, handelt es sich nur um Feilspäne verschieden zusammengesetzter Legierungen.

Unter Legierungen versteht man bekanntlich ein Gemisch zweier oder mehrerer Metalle. Besteht dieses Gemisch aus zwei Metallen, nennt man es binär. Ist es aus drei oder vier Stoffen aufgebaut, spricht man von ternären oder quaternären Legierungen. (Im Gegensatz hierzu werden häufig

Amalgame, die aus einer binären, ternären usw. Legierung plus Quecksilber bestehen, fälschlicher Weise auch nur als binäre usw. Amalgame bezeichnet. Es wäre also in jedem Falle darauf zu achten, was gemeint ist.)

Beim Mischen zweier Metalle in flüssigem Zustand bestehen vier Möglichkeiten, wie die durch die Wärme aufgelockerten beiden Arten von Molekülen sich zueinander verhalten können.

1. Sie liegen beziehungslos nebeneinander.
2. Sie bilden Mischkristalle.
3. Sie bilden chemische Verbindungen.
4. Können die drei Arten nebeneinander vorkommen.

Bringt man in geschmolzenes Silber geringe Mengen Zinn, so lösen sich diese darin vollständig auf, und nach dem Erstarren der Legierung findet man ein Konglomerat von Mischkristallen (Ag-Sn-Mischkristalle). Aus einer Arbeit aus dem metallographischen Laboratorium der G. A. Scheidschen Affinerie in Wien[1]) geht hervor, daß eine erste, in der erwähnten Arbeit mit α bezeichnete Form von Mischkristallen allein auftritt bei einem Sn-Gehalt bis höchstens 11%. Darüber bis 13,5% Sn wird neben Kristall α eine zweite, von Murphy mit β bezeichnete Form beobachtet, die von 13,5% Sn ab allein besteht — also α verschwindet bis 19,5%. Danach tritt eine weitere neue Kristallart auf, die bei 26,85% Sn allein vorhanden ist. Wird weiter Sn gegeben, so findet man daneben Sn-Kristalle, die auch mit wachsendem Sn-Gehalt zunehmen. Bei den vorerwähnten Kristallen handelt es sich um die chemische Verbindung Ag_3Sn, eine graue, spröde Legierung, welche nach Fenchel[2]) die Eigenschaft hat, mit reinem Silber Mischkristalle zu bilden. Also bei der Auskristallisation können sich Silberkristalle in die Ag_3Sn-Kristalle einfügen, woraus man schließen kann, daß die Verbindung dem reinen Silber in allen kristallinen Eigenschaften gleicht: Beide sind isomorph. Daraus geht auch hervor, daß die Legierungen von 75—100% Silbergehalt mikroskopisch nicht zu unterscheiden sind.

1) L. Sterner-Reiner, Edelmetall-Legierungen.

2) Fenchel, Öster. ung. Vierteljahresschrift f. Zahnheilk. 1910, S. 394. Loebich und Nowack, D. zahnärztl. Wochenschrift Bd. 32, 1929, S. 454.

Um ein Amalgam zu erhalten, bringt man die Silberzinnlegierung mit Quecksilber zusammen, derart, daß in einem Mörser die Feilspäne mit Quecksilber zu einer knetbaren Paste verrieben werden. Dabei ist es klar, daß die drei Metalle Silber, Zinn und Quecksilber durch die innige Berührung in Wechselbeziehungen treten. Es bilden sich chemische Verbindungen und Mischkristalle. Chemische Verbindungen können nur entstehen, wenn zwei oder mehrere Körper in bestimmtem Mengenverhältnis zusammen gebracht werden. Begegnen sich solche in gelöstem Zustand, so vereinigen sie sich schnell unter Härtung[1]).

Wie man bei der mikroskopischen Betrachtung eines frischen, noch weichen Amalgams sieht, ist der Raum zwischen den primären Kristallen[2]) von einem flüssigen Eutektikum, das nach Fenchel aus 1,5% Zinn und 98,5% Quecksilber besteht, ausgefüllt, sodaß die Kristalle sich als Paste verarbeiten lassen. Nach Fenchel kristallisieren diese Eutektika bei sehr niedriger Temperatur (—39 Grad), würden also bei Mundtemperatur die Amalgame nicht erhärten lassen. Aber durch Osmose entziehen die quecksilberhaltigen Verbindungen und Mischkristalle dem Eutektikum Quecksilber, indem sie zu quecksilberreicheren umkristallisieren. Dadurch tritt dann Erstarrung ein.

So erhielt Reinders z. B. Ag_3Hg_2, später Ag_3Hg_4, indem er Amalgame herstellte durch Mischen von gelöstem Silberhydrat mit Quecksilbernitrat. Ag_3Hg_2 enthielt 44,7% Quecksilber (nach Sterner-Reiner 55,36%). Bei überschüssigem Quecksilber (im flüssigen Eutektikum) entstand Ag_3Hg_4 mit 71,2% Quecksilber. Bei Quecksilberüberschuß nimmt also Ag_3Hg_2 Quecksilber aus dem Eutektikum, und Ag_3Hg_4 wird neu gebildet[3]). Auch Loebich und Nowack fanden Ag_3Hg_4, allerdings mit 28,7% Silber, also 71,3% Quecksilber. Sterner-Reiner gibt zwei Verbindungen an: Ag_3Hg mit 38,27% Quecksilber und Ag_3Hg_2 mit 55,36% Quecksilber. Sie entstehen durch Zusammenreiben bei höherer Temperatur (unter dem

1) Fenchel, Metallkunde S. 29.
2) Ebenda S. 12 und S. 121.
3) Fenchel, Öster. ung. Vierteljahrsschrift f. Zahnheilk. 1910, S. 401.

Siedepunkt von Quecksilber), zerfallen aber rasch beim Abkühlen. AgHg kann man herstellen durch kräftiges Reiben von 65% Quecksilber mit 35% Silberstaub. Andere Forscher fanden noch verschiedene Verbindungen von Silber und Quecksilber. So stellte Crookewitt folgende fest: Ag_5Hg_{16}, $AgHg_2$, $AgHg_3$, $AgHg_4$, Joule $AgHg_2$. Souza fand: $Ag_{13}Hg$, $Ag_{11}Hg$, Ag_4Hg und Ogg Ag_3Hg_4[1]). Gürtler sagt:[2]) „Wir können bisher über die Konstitution der Silberamalgame feststellen, daß mindestens eine intermediäre Kristallart von der Formel Ag_3Hg_4, jedoch keine quecksilberreichere besteht."

Genau so verschieden sind die Verbindungen Quecksilber mit Zinn, die von den einzelnen Autoren gefunden wurden. Calvert und Johnson fanden eine vollständige Reihe von Formeln mit steigendem Zinngehalt:

$Hg\,Sn_2$ mit 37,5 Gew. % Sn
$Hg\,Sn_2$ mit 54,54 Gew. % Sn
$Hg\,Sn_3$ mit 64,3 Gew. % Sn
$Hg\,Sn_4$ mit 70,6 Gew. % Sn
$Hg\,Sn_5$ mit 75,0 Gew. % Sn
$Hg\,Sn_6$ mit 78,0 Gew. % Sn

Diese Reihe wird fortgesetzt mit

$Hg\,Sn_7$ mit 80,6 Gew. % Sn welches Joule

und $Hg\,Sn_8$ mit 82,6 Gew. % Sn welches Horsford[1]) fand. Außerdem erwähnt Fenchel noch $Sn\,Hg_5$ und Sn_3Hg_5. Es gibt also viele Möglichkeiten, Silber, Zinn und Quecksilber miteinander zu vereinen, die Mischkristalle, die keine Verbindungen darstellen, noch garnicht gerechnet. In der schon erwähnten Arbeit aus der Scheidschen Affinerie wird geschrieben, daß keine Anhaltspunkte vorhanden seien, daß Verbindungen wie $HgSn$, $HgSn_2$, $HgSn_3$, $HgSn_4$ in Silberzinnamalgamen vorkommen. Es sei aber wahrscheinlich, daß zinnreiche Späne beim Verreiben mit Quecksilber zunächst Kristallite mit solchen Mischungsverhältnissen ergeben, dann aber mehr Zinn aufnehmen, bis sie 82% Zinn enthalten und damit der Formel $HgSn_8$ entsprechen in Übereinstimmung

1) Fenchel, Metallkunde.
2) Gürtler, Metallographie.

mit neueren Forschungen von Joyner und Knight und Tammann und Dahl.

Fenchel legt Arbeiten von Puschin und van Heteren seinen Betrachtungen zu Grunde. Danach nimmt Puschin an (an Hand von Erstarrungskurven), daß Zinn und Quecksilber keine chemischen Verbindungen sondern Mischkristalle (feste Lösungen) bilden. Seine Bestimmungen der Potentialdifferenzen zwischen den Legierungen und den einzelnen Komponenten bestätigen das Ergebnis. Wenn die potentiale Differenz Null ergab, so schließt Puschin, sind die Komponenten rein vorhanden. Der Punkt des potentiellen Abfalles zeigt die Bildung einer Verbindung an. Im Diagramm von Quecksilber-Silber zeige sich aber eine einfache Gerade. Daher das obige Resultat. Die mikroskopischen Untersuchungen Fenchels ergaben einen gesättigten homogenen Mischkristall mit 80 Atomprozent Zinn und 20 Atomprozent Silber (also Hg-7 Sn). Auch Loebich und Nowack nehmen nach mikroskopischer Untersuchung von Legierungen mit 10,15 und 20% Quecksilber an, daß der homogene Mischkristall mehr als 15% Quecksilber enthalten müsse. Über die Frage Verbindung oder Mischkristall in den Amalgamen herrscht in der Literatur bisher noch keine absolute Klarheit.

Die Verhältnisse, die wir bei und nach dem Verreiben der Legierung mit Quecksilber hauptsächlich vor uns haben, sind also zusammengefaßt etwa folgende: Hg_3Sn, der Hauptbestandteil der Legierung, gibt mit Quecksilber die Verbindung Ag_3Hg_2. Es bleibt Quecksilber und Zinn übrig, aus dem auf dem beschriebenen Wege $HgSn_7$ oder $HgSn_8$ und das Eutektikum SnHg entsteht, aus dem dann wiederum Ag_3Hg_2 Quecksilber entnimmt zur Bildung von Ag_3Hg_4. Die Reaktion Ag_3Sn mit Hg wird von Loebich und Nowack in der Gleichung ausgedrückt:

$$Ag_3Sn + 4\,{}^1/_7\,Hg = Ag_3Hg_4 + \text{Sn-Hg-Mischkristall.}$$

Selbstverständlich sind auch noch Kristalle Ag und Sn vorhanden, die sich einzeln oder als Mischkristalle amalgamieren. Nur nach ungenügender Verarbeitung bleiben solche Kristalle längere Zeit unamalgamiert in bereits erhärtetem Amalgam liegen und nehmen später Quecksilber aus dem übrigen Eutek-

tikum auf oder solches, das durch Umkristallisationen, die sich ja in jedem Amalgam abspielen, frei geworden ist. Durch diese Vorgänge ist die Füllung natürlich beträchtlichen Volumschwankungen unterworfen; und die Forderung vieler Autoren, die Amalgame sorgfältigst anzureiben, kann also schon aus dieser theoretischen Überlegung heraus nur unterstrichen werden.

Die Quecksilberaufnahme hängt von verschiedenen Faktoren ab. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß Feilungen sich anders verhalten, wenn sie vor der Verarbeitung mit Quecksilber gekocht werden. Sie nehmen weniger Quecksilber auf, erhärten langsamer und sind dann auch Volumschwankungen weniger unterworfen als frische. Die durch das Feilen vom Block losgelösten Späne sind vielmehr aufgeschlossen als die abgelagerten oder künstlich gealterten und vereinigen sich begierig mit dem Quecksilber, während die abgelagerten schon wieder zur Ruhe gekommen sind. Die Kristalle, Kristallite und Moleküle, die aus ihrem Verband gerissen waren, haben sich zu neuen Kristallverbänden zusammengelegt.

Wir finden die Legierungen in drei Formen im Handel: Pulver, Nadeln und Folien. Man geht bei der Herstellung der Folien von der Annahme aus, daß die Amalgamation umso gründlicher ist, umso größer und dünner die Metallfläche ist, die dem Quecksilber zum Angreifen geboten wird. Die Folienform, groß oder klein, breitet sich heute immer mehr aus.

Wichtig ist auch die Art der Anreibung. Man tut gut, einen großen Mörser mit starkem Pistill zu verwenden und damit die Masse mehrere Minuten — in der schon erwähnten Arbeit aus der Scheidschen Affinerie z. B. wird vorgeschlagen 5 bis 7 Minuten — kräftig zu verreiben, jedenfalls bis ein gut knetbares Amalgam entsteht. Erwärmt man Mörser und Pistill etwas, so kann man beobachten, daß die Amalgamation leichter von statten geht als in der Zimmertemperatur.

Bei den von mir angestellten Versuchen bin ich so verfahren. Ich habe dabei die nicht zu bezweifelnde Beobachtung gemacht, daß die am sorgfältigsten behandelten Proben

auch die besten, das heißt brauchbarsten Amalgame ergeben. Die Mischung war inniger, die Verarbeitung leichter und der Verbrauch an Hg geringer. Letzteres hat zur Folge, daß weniger Eutektikum vorhanden, die Kristallisation zwar schwieriger vor sich geht, aber vollkommener ist.

Die zur Zeit zahnärztlich gebrauchten Amalgame bestehen nicht mehr wie früher aus Ag, Sn und Hg allein, sondern haben Zusätze. Diese haben sich als notwendig erwiesen, weil die Bindung der genannten Metalle im Munde sich als nicht konstant genug erwiesen hat.

Es wurde schon gesagt, daß die Zahnamalgame homogene Mischkristalle bilden, über deren Bindung keine unbedingte Klarheit besteht.

Soviel aber weiß man über Legierungen, daß selbst geringe Zusätze die physikalischen Eigenschaften vollkommen ändern können. Bereits 1903 sagt H. C. Greve: „Nach einer altbekannten Erfahrung sind die Eigenschaften einer Legierung keineswegs als das Mittel der Eigenschaften der Komponenten zu betrachten. Wir wissen, daß die Dichtigkeit einer Legierung entweder größer oder kleiner ist, als das Mittel der Komponenten.

So ist z. B. die Dichtigkeit größer bei Gold und Zinn, Silber und Zinn; kleiner bei Silber und Kupfer.

Je mehr Metalle hinzugefügt werden, umso komplizierter werden die Dichtigkeitsveränderungen und der Gleichgewichtszustand wird erst spät erreicht. Setzt man z. B. einer Legierung von 60 Ag und 40 Sn 1% Pt und $^1/_2$% Zn hinzu, so ergibt sich eine Feilung, die mit Hg so schnell erhärtet, daß sie sich kaum noch verarbeiten läßt.

Der Zusatz von gewissen Metallen zu den Amalgamlegierungen hat sich nach unseren heutigen Kenntnissen der Dinge als notwendig erwiesen, da bereits unter den ternären Amalgamen (Ag-Sn-Hg), gleich welcher Zusammensetzung, das Optimum der Mischung nicht auffindbar ist. Man glaubt aber, daß sich das durch gewisse Zusätze erreichen läßt. Deshalb haben alle heute verwendeten Amalgame irgendwelche Zusätze. Es gibt im Handel etliche, die sogar den Namen Gold- oder Platin-Amalgam tragen. Diese Bezeich-

nung verdienen sie jedoch nicht, denn der Gold- bezw. Platingehalt geht über 5% sicher nicht hinaus. Professor Black[1]), der eine ganze Reihe von Amalgamen mit den verschiedensten Zusätzen untersucht hat, nämlich mit Au, Pt, Cu, Zn, Bi, Kd, Pb und Al in frischen und gealterten Spänen, kommt zu dem Schluß: „Ein mehr als 5 prozentiger Zusatz von andern Metallen ist ausnahmslos nach irgend einer Richtung hin nachteilig."

1/2% Zink ändert das Volumen sehr stark, Zusatz von Gold oder Platin bringt keinen Vorteil, ist aber in geringen Mengen ziemlich harmlos. Vielleicht tragen sie auch zur Erhaltung der Farbe bei, da sie eine geringere Affinität zu Schwefel des Mundes haben als Silber. Kupfer bis 5% erhöht die Festigkeit der Amalgame ohne nachteilige Folgen und ist der einzige Zusatz, der zweckmäßig ist, macht aber die Farbe in dieser Höhe des Zusatzes dunkel.

Den Untersuchungen Blacks wird von Fenchel[2]) der Vorwurf gemacht, daß er keine Amalgame untersucht habe, „sondern Metallgemengsel, die durch Amalgam verkittet waren."

In unserer Zeit hat die Scheidsche Affinerie in Wien Versuche mit Beimengungen angestellt, die der Beachtung wert sind, weil sie ein neues Licht auf die Konstitution der Amalgame werfen, z. T. auch bereits bekannte Erscheinungen bestätigen.

Amalgam mit Gold. Zu einer Legierung aus 60 Ag und 40 Sn fügte man 5% Gold und verrieb dieses mit 70 Teilen Hg und stellte dabei eine stärkere Schrumpfung fest als bei denselben, aber goldfreien Amalgamen, die mit fortschreitender Verfestigung noch zunahm und nach 30 Tagen noch stärker wurde. Als 90 statt 70 Teile Hg genommen wurden, blieb die Kontraktion auf einige Stunden beschränkt, die nachfolgende Expansion erreichte jedoch nicht die des goldfreien Amalgams. Legierungen mit Gold können aber dazu dienen, — und das ist wohl der Hauptzweck des Goldzusatzes — die übermäßige Ausdehnung von silberreichen Amalgamen

1) L. Sterner-Rainer, Edelmetall-Legierungen.
2) Fenchel, Metallkunde S. 122.

einzuschränken, wenn dies durch verminderte Hg-Mengen nicht gelingt.

Amalgam mit Platin. 7 Teile Silber, 38 Teile Zinn und 5 Teile Platin ergeben mit 70 Teilen Quecksilber angerieben eine weiche Paste, die von Mörser und Pistill abgeschabt werden muß. Sie erhärtet jedoch sehr schnell. Die Kontraktion ist noch stärker als bei Goldzusatz und gleicht sich auch nach 30 Tagen nicht vollständig aus. Die Härte nimmt zu. Also haben wir hier die gleiche Verwendungsmöglichkeit wie bei Amalgamen mit Gold.

Amalgam mit Kupfer. Wie schon Black feststellte, brauchen Feilungen mit 5% Cu mehr Quecksilber als Cu-freie. Auch hier ist die Schrumpfung verstärkt. Bei Amalgamen, die stark expandieren, kann ein Cu-Zusatz nützlich sein, ähnlich wie Gold- und Platin-Zusätze. (In den reinen Kupferamalgamen sind äußerst lockere Bindungen von $^1/_3$ Kupfer mit $^2/_3$ Quecksilber vorhanden, die mit den Kristallen von Ag_3Hg_4 nicht zu vergleichen sind).

Amalgame mit Mangan lassen sich sogar mit viel Quecksilber nur schwer verarbeiten, zeigen dann geringe Schrumpfung, danach Ausdehnung, jedoch nehmen Spaltfestigkeit und Härte so stark zu, daß manganhaltige Amalgame jedes andere darin übertreffen.

Amalgame mit Magnesium und Aluminium sind unmöglich, da durch die Zusätze heftige Zersetzungsprozesse einsetzen.

Antimon im Amalgam erhöht die Härte etwas, beeinträchtigt aber die Spaltfestigkeit.

Im Amalgam mit Zinkzusatz tritt Zersetzung ein. Von diesem Zusatz ist also auch abzuraten. (Auf den Zinkzusatz komme ich noch einmal zurück).

Blei bildet mit Quecksilber keine Kristalle und Verbindungen; also verhält sich das Amalgam wie ohne den Zusatz.

Eine Silber-Zinn-Legierung mit Wismut läßt sich nicht zu Spänen schaben oder feilen, sondern wird schwarzer Staub. Die Eigenschaften des Amalgams werden stark verschlechtert.

Kadmium bildet mit Quecksilber in jedem Verhältnis Mischkristalle. Das Amalgam bindet rascher ab. Nach etwa 30 Tagen wurde geringere Spaltfestigkeit aber größere Härte beobachtet.

Möglich wäre es ja, daß eine wesentliche Verbesserung der Amalgame erzielt würde, wenn man die Zusätze oder ganzen Legierungen kombinieren würde, die irgend welche Vorteile bewiesen haben. Viel verspricht sich der oben erwähnte Autor jedoch auch davon nicht, da er meint, die geringen Mengen der hier in Betracht kommenden Metalle würden von Quecksilber als feste Lösungen aufgenommen werden und bilden keine chemischen Verbindungen, von denen am ehesten eine Erhöhung der Spaltfestigkeit zu erhoffen wäre.

Fenchel hat zwei Amalgame herausgegeben, die nach den vorher erwähnten Grundsätzen gemischt sind. Amalgame, die eine leichte Kontraktion bei der Amalgamierung zeigen, werden mit anderen kompensiert — wie er es nennt — bei denen eine leichte Ausdehnung beobachtet wird. Er hat damit gute Resultate erzielt.

Auch Greve stimmt dem in seiner oben zitierten Arbeit zu.

Bei der Verarbeitung der Amalgammetallfeilung mit Quecksilber haben wir es mit einer Lösung zu tun. Das entstehende Amalgam soll möglichst im Phasengleichgewicht stehen, das heißt es soll, was nach außen am meisten auffällt, möglichst geringen Volumschwankungen unterworfen sein. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Quecksilber ist im Interesse einer vollständigen Lösung auch ein niedriger Schmelzpunkt der Legierung erforderlich, der noch durch Beimengungen von Wismut und ähnlichen Stoffen zur Ag-Sn-Legierung angestrebt wird. Der Schmelzpunkt gewöhnlicher Legierungen liegt etwa zwischen 500 und 700 Grad Celsius. Fenchel erwähnt in seiner Arbeit[1]) eine Legierung aus 69 Ag, 23 Sn und geringen Zusätzen von Au, Pt, Cu mit dem Schmelzpunkt 750 Grad C, der durch Verbindung mit gleichen Atomprozenten Hg auf 350—400 Grad C herabgesetzt wird. Demgegenüber haben seine eigenen Legierungen

1) Öster. ung. Vierteljahrsschrift f. Zahnheilk. 1908, S. 215.

(Kompensationsamalgam und verbessertes Kompensationsamalgam) nur einen solchen von 430 Grad C, der noch durch Bi- und Zn-Zusätze und Voramalgamierung auf 250 Grad C erniedrigt wird. Die erstgenannte Legierung löst bei Mundtemperatur (36 Grad C) 10% bei 150 Grad C 20% Hg, während von Fenchels Kompensationsamalgam bei 36 Grad C schon 20% und bei 90 Grad C (Fenchel verarbeitet sein Amalgam warm) soviel Späne gelöst werden, daß bei Mundtemperatur ein sehr gut verwendbares Amalgam entsteht.

Die Hg-Aufnahme hängt auch von dem Druck ab, mit dem das überschüssige Quecksilber abgepreßt wird. Joyner und Knight[2]) untersuchten den Quecksilbergehalt nach einem Druck von 0,8 kg/cm², Tammann und Dahl[2]) nach 35 kg/cm². Sterner-Rainer[2]) führt folgenden Versuch an, um darüber Klarheit zu verschaffen: Man reibe Amalgam mit verschiedenem Ag-Gehalt mit Hg-Überschuß ca. 7 Minuten an und presse durch Rehleder zunächst diesen wieder ab. In einer Stahlform lasse man bei gleichbleibender Temperatur Drucke von 40,50 und 100 kg/cm² auf das Amalgam einwirken solange sich Hg-Spuren mit einem feinen Pinsel von der Oberfläche entfernen lassen. Den Quecksilbergehalt bestimme man analytisch. Man kann dann beobachten, daß die Aufnahmefähigkeit mit zunehmendem Ag-Gehalt steigt bis 73% Ag. Daraus ist zu schließen, daß die Hg-Aufnahme vom Vorhandensein der Verbindung Ag_3Sn abhängt und je größer ist, umso geringer der Druck ist, mit dem abgepreßt wird.

„Nachdem durch mehrere Versuche die Beständigkeit der Verhältnisse sichergestellt ist", erhebt Sterner-Rainer die Forderung, „gebe man keine Hg-Überschüsse mehr, sondern reibe nach der Zahlentafel entsprechende Mengen an. Die Verwendung von Dosierapparaten oder bereits in der Fabrik dosierten Präparaten ist sehr zu empfehlen." Das Versuchsamalgam Nr. 1 ist ein derartig dosiertes Amalgam.

Eigene Versuche.

Aus der vorangegangenen Darstellung über die Herstellung von Metallfeilungen für zahnärztliche Amalgame geht

2) Sterner-Rainer, Edelmetall-Legierungen.

wohl mit Deutlichkeit hervor, daß dieselbe großen Schwierigkeiten unterliegt und keinesfalls empirisch vorgenommen werden kann. Man ist auf die Zuverlässigkeit der Fabrikanten im großen und ganzen angewiesen. Immerhin hat man aber in der mikroskopischen Untersuchung des inneren Aufbaues der Legierungen eine verhältnismäßig bequeme Methode zur Beurteilung der Güte derselben an der Hand.

Uns interessiert hier die Größe der Kristalle, die Verteilung derselben (ob gleichmäßig oder ungleichmäßig), ferner der Grad der Amalgamation. Die Größe der Kristalle ist deshalb von Wichtigkeit, weil davon die Festigkeit des Amalgams in hohem Maße abhängt. Ein Amalgam, überhaupt ein Metall mit unregelmäßig großen Kristallen ist spröde und brüchig, während eins mit gleichmäßig verteilten kleinen Kristallen eine größere Festigkeit besitzt, eher zäh ist. Den Grad der Amalgamation kann man im mikroskopischen Bild daran erkennen, daß ein gut amalgamiertes Präparat sehr wenige oder gar keine reinen Metallkristalle zeigt, die man in schlechten verstreut liegen sieht.

Um ein Metallstück zur mikroskopischen Untersuchung brauchbar zu machen, bedarf es einer gewissenhaften Vorbehandlung. Ich habe Amalgamproben in Metallringen auf einer Glasplatte gestopft, um ihnen von vornherein eine glatte Fläche zu geben, wodurch die grobe Bearbeitung erspart wird. Die Metallringe mit ca. 1 cm Durchmesser hielt ich mit Blumendraht geschlossen, um sie zum Herausnehmen der Proben leicht öffnen zu können. Die Proben sind etwa 2—3 mm dick.

Nach zweitägiger Verfestigung begann ich mit der Beschleifung zur Herstellung einer möglichst glatten Fläche. Da an der Oberfläche doch noch kleine Unebenheiten zu bemerken waren, wurde zuerst Schmirgelpapier mit der Körnung 1F verwendet, das über eine Spiegelglasfläche glatt gespannt war, danach Schmirgelpapier 0 und 00. Darauf folgte die Bearbeitung auf einer mit Leinwand bespannten, durch Motor angetriebenen waagrechten Scheibe, die mit geschlemmtem Schmirgel (10, danach 60 Minuten) naß beschickt war. Man hat darauf zu achten, daß nach jeder Behandlung

das Arbeitsstück sorgfältig abgespült wird, da sonst bei Beschleifung mit feinerem Schmirgel durch einzelne gröbere Körnchen immer wieder Risse entstehen. Um besser anfassen zu können, befestige man die Proben auf Holzklötzchen mit etwas Plastilin. Zur Politur eignet sich gut Eisenoxyd (Polierrot) in Wasser auf der jetzt mit weichem Stoff (Flanell) bespannten Scheibe.

Zur Entwicklung des Gefüges, das bis jetzt noch nicht zu erkennen ist, genügt bei diesen verhältnismäßig weichen Metallen das sogenannte Reliefpolieren[1]), das darin besteht, daß mit einem weichen Stoff (Seidensammet) die weichsten Teile des Metalles herausgearbeitet werden, während die härteren etwas erhaben stehen bleiben. Eine andere Methode ist das Ätzen mit verdünnten Säuren. Fenchel gibt in seiner Metallkunde an, man solle einen Tropfen 10 prozentiger wässeriger HCl-Lösung zwölf Stunden einwirken lassen. Ferner riet mir Herr Dr. Lindström, Assistent am Physikalisch-chemischen Institut Erlangen, eine 2 prozentige alkoholische HNO_3-Lösung zu verwenden. Diese wirkt fast augenblicklich. Am einfachsten und sichersten erscheint mir jedoch das Reliefpolieren.

Zur Betrachtung benutzte ich ein gewöhnliches Leitz-Mikroskop mit angesetztem Busch-Vertikalilluminator zur senkrechten Beleuchtung des Schliffes. Die Aufnahmen sind mit der Leitz-Micca-Aufsatzkamera, die auf das Okular gesetzt werden kann, gemacht. Licht: Glühbirne in 5 cm Abstand vom Tubus des Illuminators. Die Agfa-Chromo-Isorapid-Platten wurden 50 Sekunden exponiert und 4 Minuten in Agfa-Rodinal 1:10 entwickelt, dem 5 Tropfen Bromkali auf 30 ccm Lösung zugegeben wurden.

Die zu untersuchenden Amalgame, sieben an der Zahl von verschiedenen Herstellern, wurden sorgfältig angerieben und möglichst fest gestopft, wie es in der Praxis üblich ist. Die Versuche wurden zur Kontrolle zweimal mit denselben Legierungen vorgenommen. Nur Präparat 5 wurde einmal hergestellt, da es als absolut unbrauchbar schon beim Anreiben erschien. Die einzelnen Mikroaufnahmen zeigen deut-

1) Goerens, Einf. in d. Metallogr. S. 215. Fenchel, Metallk. S. 178.

lich verschiedene Struktur je nach dem Grad der Amalgamation. Schon bei der makroskopischen resp. Betrachtung mit der Lupe fällt verschiedenes auf. So zeigen alle Stücke mit Ausnahme von 5 nach der Politur eine hochglänzende Oberfläche. (2 Tage nach der Herstellung). Hier und da sieht man kleinste Lunker, dem bloßen Auge kaum erkenntlich, in Form von kleinen schwarzen Pünktchen. Bei Stück 5 jedoch fallen die Lunker durch ihre Größe auf. Die ganze Oberfläche ist davon bedeckt. Bei tieferem Schleifen zeigte sich, daß das ganze Stück davon durchsetzt war. Im allgemeinen entstehen sie durch nicht genügend festes Stopfen. Hier rühren sie jedoch, wie die mikroskopische Betrachtung auch zeigt, von den Lücken zwischen den verhältnismäßig großen Kristallen her. Nach drei Tagen, — die Aufnahmen sind fünf Tage nach der Herstellung angefertigt — beobachtet man auf Stück 4 eine etwa drei Viertel der Oberfläche einnehmende Trübung, die sich durch Wischen mit einem Wattebäuschchen entfernen läßt. Ich entfernte sie nur z. T., um sie mikroskopisch untersuchen zu können. Dabei erkennt man deutlich feinste Quecksilbertröpfchen. Das Quecksilber ist also ausgetrieben worden. Es fragt sich nun durch welche Veranlassung dies geschehen konnte. Mechanischer Druck kommt nicht in Frage, da alle Stücke nur ganz vorsichtig angefaßt wurden. Während und nach der Beschleifung wurden sie überhaupt nicht berührt, da sie ja auf Klötzchen befestigt waren. Nennenswerte Temperaturerhöhung ist ebenfalls auszuschließen, da alle Stücke zusammen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden und das Plastilin bei der Befestigung nur mäßig warm war. Auch wiederholte sich die Trübung beim zweiten Versuch. Die veranlassende Kraft ist also im Innern des Amalgams zu suchen. Herr Professor Greve vermutete, das Amalgam könne Zink enthalten, durch welches das Quecksilber ausgetrieben wurde. Merz und Weith stellten bei ihren Untersuchungen der Quecksilberlegierungen fest, daß unter anderem Zinkamalgam beim Erhitzen auf Siedetemperatur des Quecksilbers dieses schon vollständig abgebe.

Die Erscheinung bei meiner Probe ist wohl mit dieser Feststellung in Zusammenhang zu bringen, denn die Spektralanalyse ergab einen nicht unbedeutenden Zinkgehalt.

Die einzelnen Spektren gebe ich in Abbildung 8 wieder. Die erste Reihe besteht aus drei übereinander liegenden Spektren. Das erste stammt von einem Vergleichsamalgam — ich wählte beliebig Stück 6 — das zweite von Nr. 4, dem zu untersuchenden, und das dritte von reinem Zink. Die typischen Linien des Zinkspektrums, in der Mitte zwei und am Rande rechts drei, setzen sich deutlich in das Spektrum von Amalgam 4 fort, während sie in dem Vergleichsspektrum von Nr. 6 fehlen. Das Amalgam 4 enthält also Zink, während 6 zinkfrei ist. Die nächsten beiden Reihen, die zweite von Probe 6, darunter reines Zink, die dritte von Nr. 4, darunter wieder reines Zink, dienten nur zur Kontrolle.

Nun zur mikroskopischen Betrachtung.

Das 1. Bild zeigt wohl die am meisten gleichmäßige und homogene Struktur. Legierung und Quecksilber wurden in vorgeschriebenen Portionen einem Dosierapparat entnommen. Die Struktur wurde durch Reliefpolitur erzeugt. Dieses Amalgam hat sich auch in der Praxis als kantenfest und formbeständig bewiesen.

Bild 2a zeigt eine sehr unregelmäßige Struktur, die ebenfalls durch Reliefpolitur entwickelt wurde. Der größte Teil des Blickfeldes ist von einer regelmäßigen Körnung ausgefüllt, während die Randpartien weiße Stellen, also unamalgamierte Kristalle aufweisen. Die ganze Oberfläche des Stückes sieht ähnlich aus. Es wechseln die gut und schlecht amalgamierten Teile ab. Das ist ein Beweis dafür, daß das Amalgam nicht genügend kräftig und lange angerieben wurde. Außerdem sind noch einige kleine schwarze Stellen zu bemerken, die Lunker darstellen. Der große Fleck links oben rührt von einer Verletzung der photographischen Schicht der Platte her. Der Schliff wurde mit einer 2 prozentigen alkoholischen Salpetersäurelösung ganz kurz angeätzt. Nach ungefähr zwei Minuten erschienen die Kristalle.

Das Bild 2b vom zweiten Versuch zeigt eine wesentlich feinere, vor allen Dingen gleichmäßigere Struktur, die auf

der ganzen Oberfläche die gleiche ist. Daraus geht hervor, daß das Amalgam das zweitemal richtig angemacht wurde und die auf dem Bild 2a ersichtliche Amalgamation nicht auf die Zusammensetzung der Legierung, sondern nur auf die ungenügende Verarbeitung zurückzuführen ist; auch dies Amalgam hat sich in der Praxis bewährt.

Bild 3 zeigt bei beiden Untersuchungen eine gleichmäßige Körnung, einige Lunker, die ja für die Qualität des Amalgams nicht von Bedeutung sind, und einige weiße Stellen, die bei Besprechung von Bild 2a schon erklärt sind. Wir haben es also, anlehnend an den Satz Fenchels: „Das Amalgam mit der vollkommensten Amalgamation ist das beste," ebenfalls mit einem gut brauchbaren Amalgam zu tun.

Bild 4a zeigt die schon besprochenen feinen Quecksilbertröpfchen, die ja deutlich zu erkennen sind. Von einer Struktur ist wegen des Belages nichts zu sehen. Diese zeigt jedoch

Bild 4b, das vom zweiten Versuch stammt und eine schöne gleichmäßige Struktur sehen läßt. Das Amalgam könnte also an sich als brauchbar erklärt werden, wenn nicht die Befürchtung der Strukturstörung durch das austretende Hg bestünde. Die Legierung wird in Form großer Folienstücke in den Handel gebracht. Man müßte annehmen, daß sich diese gut verarbeiten lassen, da das Quecksilber doch leicht durch die dünnen Metallblätter hindurchdiffundieren kann. Dem ist jedoch nicht so. Im Gegenteil, sie sind bedeutend schwerer zu einer Paste zu verarbeiten als etwa kleine Folien oder Feilspäne. Und wegen des Quecksilberaustrittes ist von der Verwendung des Amalgams für zahnärztliche Zwecke dringend abzuraten. Die toxische Wirkung freien Quecksilbers und seiner Dämpfe auf den menschlichen Organismus ist ja hinlänglich bekannt. Der Schliff ist mit 2 prozentiger alkoholischer Salpetersäure ganz kurz geätzt.

Bild 5 zeigt die schon erwähnten großen nicht amalgamierten Kristalle, die das Amalgam für unsere Zwecke ganz unbrauchbar machen, da es keine genügende Festigkeit und Härte besitzt und sich in ihm dauernd Prozesse abspielen,

die zu stärksten Volumänderungen Anlaß geben. Es scheint Bronze zu enthalten, die sich mit Hg nicht verbindet. Der Schliff ist etwa 12 Stunden mit einem Tropfen 10prozentiger wässeriger Salzsäurelösung geätzt worden.

Bild 6 zeigt im allgemeinen gleichmäßige Struktur, aber auch einige Lunker und unamalgamierte Kristalle, worüber bereits berichtet ist (Reliefpolitur).

Bild 7 zeigt fast die gleichen Verhältnisse wie Bild 1, ist also ohne weiteres zur Verwendung für Füllungen zu empfehlen.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen und Betrachtungen komme ich zu der Überzeugung, daß die Amalgame, die von den Spezialfirmen geliefert werden, zu Füllungszwecken in der Zahnheilkunde gut verwendet werden können.

Nachwort.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. Greve für die Stellung des Themas, sowie für die freundliche Unterstützung zum Gelingen der Arbeit meinen Dank aussprechen.

Ebenso fühle ich mich Herrn Prof. Dr. Scheibe, Vorstand der physikalisch-chemischen Abteilung des Instituts für angewandte Chemie Erlangen, zu Dank verpflichtet, der so liebenswürdig war, mir einen Arbeitsplatz im Institut zur Verfügung zu stellen und, wie auch Herr Dr. Lindström, Assistent am gleichen Institut, mich bei der technischen Durchführung meiner Untersuchungen in freundlichster Weise unterstützte.

Herr Dr. Schmidt, ebenfalls Assistent am Institut für angewandte Chemie, war mir bei der Ausführung der Spektralanalysen behilflich. Auch ihm meinen herzlichsten Dank.

Benutzte Literatur.

Behrens, H., Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg 1894, Leop. Voß.

Buschmann, Beiträge zur Kenntnis der Abhängigkeit des Volumens der Amalgame von der Menge des Hg-Zusatzes. Deutsche Zahnärztl. Zeitg. 1913.

Campbell, W., Über das Gefüge der Metalle, deren Veränderungen durch Bearbeitung und Wärmebehandlung. Metallurgie 4, 801. 1904.

Crookewitt, Journal f. prakt. Chemie. 45, 1848.

Eggert, John, Lehrbuch der phys. Chemie. Hirzel, Leipzig 1926.

Fenchel, A., Metallkunde, ein Handbuch f. Zahnärzte und Studierende. Boysen und Maasch 1911.

— Exakte Messungsmethoden der Formveränderungen von Amalgamen. Korresp.-Bl. f. Zahnärzte XXX. H. 4, 1900.

— Neue Amalgamuntersuchungen und ihre Bedeutung f. d. zahnärztl. Praxis.

Österr.-Ung. Vierteljahres-Schrift f. Zahnärzte. 1908—1910.

Desgl. 1910. Die Amalgame. Untersuchungs-, Verarbeitungs- und Herstellungsmethoden. Sammlung Meußer, Berlin, Heft 9.

Goerens, P., Einführung in die Metallographie. 5. Aufl. Knapp, Halle 1926.

Greve, H. C., Experimente und Betrachtungen über Amalgam. Deutsche Monatsschrift f. Zahnärzte. 1903.

Guertler, W., Metallographie. 1912, Gebr. Borntträger, Berlin.

— Ein neues Metallmikroskop. Metallurgie 6, 1905.

Haber, F., Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Hg gelöster Metalle. Zeitschr. f. phys. Chemie, 41. 1912.

Hanks, J. T., New York. Amalgam. Bericht aus einer Table clinic 21. 11. 26. The Dental Digest, 33, No. 5, 1927.
Ref. Nipperdey in Misch, Fortschritte d. Zahnh. 6. Band. 2. Teil.

Harper, W. E., Amalgam, a typical eutectic mixture alloy. Dental Cosmos, 81, No. 1, 1929.
Ref. Momheimer in Misch, Fortschr. d. Zahnh. 6. Band, 2. Teil.

— Amalgam, its working peculiarities and its aperating demands. Oral topics 6. No. 62. 1926.
Ref. Klaunick in Misch, Fortschr. d. Zahnh. 6. Band. 2. Teil.

Jänecke, E., Über Dreistoffsysteme mit einem ternären Übergangspunkt im Schmelz- und Erstarrungsdiagramm. Zeitschr. f. phys. Chem. 73. 1910.

Lippmann, W., Die Amalgamierung von echten und unech'en Metallen und ihre Verwendung z. Herstellung v. Zahnfüllungen. Med. Diss. Hamburg. U 26, 3379.

Loebich u. Nowack aus dem Laboratorium d. Degussa Frankfurt a. M. Deutsche Zahnärztl. Wochenschr. 32. 1929.

Merz, V. u. Weith, W., Über die Legierungen des Quecksilbers. Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1881.

Meyer, G., Molekulargewichtsbestimmungen einiger Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. 7. 1891.

Ogg, A., Über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgam und Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 27. 1898.

Puschin, N. A., Über Quecksilberlegierungen (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 34).
Ref. Dauge im Chem. Zentr.-Bl. 1903 1.

Petrenko, G. J., Über die Legierungen des Silbers mit Blei und Zinn. Zeitung f. phys. Chem. 1907, Bd. 51.

Richards, T. W. u. G., Shannon Forbes übersetzt v. H. Freundlich. Energieänderungen, die bei der Verdünnung v. Zn- u. Cd-Amalgam auftreten. Zeitschr. f. phys. Chem. 58. 1907.

Richards u. Lewis, Einige elektrochem. u. thermochem. Verhältnisse d. Zn- u. Cd-Amalgame. Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 1899.

Ruer, R., Metallographie in elementarer Darstellung. Leop. Voß, Hamburg 1907.

Rosenhein, W., Dental alloys. Oral topics 6. No. 72, 1927.
Ref. Alfr. Klaunick in Misch, Fortschr. d. Zahnh. 6. Bd. 2. Teil.

— Dental alloys. Britsh dent. journ. 48. No. 12—15. 1927.
Ref. Monheimer in Misch, Fortschr. d. Zahnh. 6. Bd. 2. Teil.

Schumann, Untersuchung von Amalgam. Wied. Ann. 1891. Bd. 43.

Sterner-Rainer, L., Edelmetall-Legierungen und Amalgame in der Zahnheilkunde. 1930. Meusser, Berlin.

Tammann, G., Zur Konstitution d. Legierungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 3. 1889.

— Lehrbuch d. Metallographie Leipzig. Leop. Voß, 1923.

Tammann G. u. O. Dahl, Über Ag-Sn-Amalgame. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie Bd. 144 Heft 1.

Vogel, Über Gold-Zinnlegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905.

Weber, G. L., Über galv. u. thermoelektr. Stellung v. Amalg. Wied. Ann. 23. 1884.

— Über d. galv. Leitvermögen v. Amalg. Wied. Ann. 31. 1887.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Wilhelm Karl Vonhof, wurde am 27. Mai 1907 als Sohn des Landjägermeisters Rudolf Vonhof in Neupetershain in der Niederlausitz geboren. Daselbst besuchte ich drei Jahre die Volksschule und danach die Oberrealschule in Cottbus, wo ich am 9. März 1927 das Abiturientenexamen ablegte. Im Sommersemester 1927 bezog ich die Universität Erlangen. Hier bestand ich am 2. Mai 1931 die zahnärztliche Prüfung mit Note „gut“ nach achtsemestrigem Studium. Im Laufe des vergangenen Sommers war ich als Vertreter in mehreren zahnärztlichen Praxen tätig und habe nun die Absicht, nach der Promotion eine Stellung als Assistent anzunehmen und mir später eine eigene Praxis zu gründen.

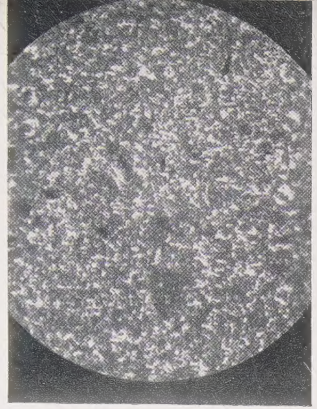


Bild 1

Bild 2a

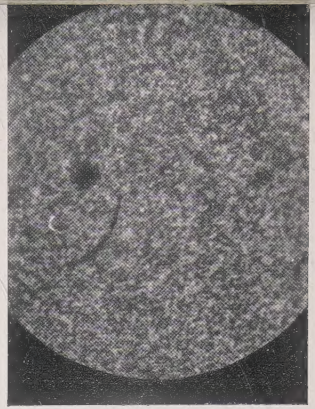
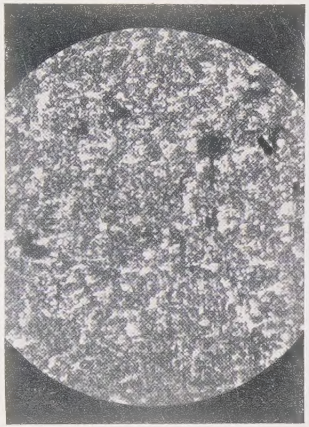
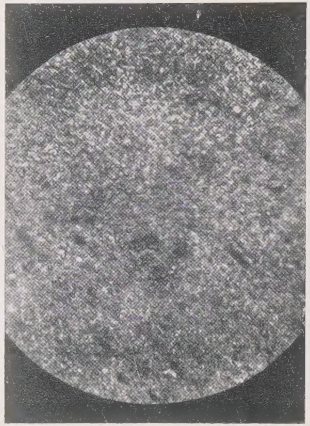
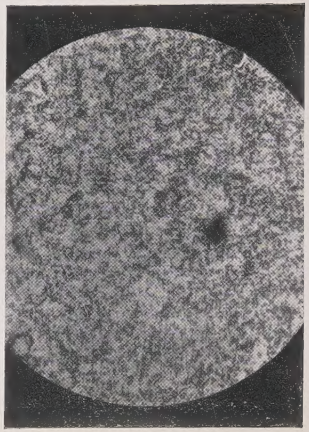


Bild 2b







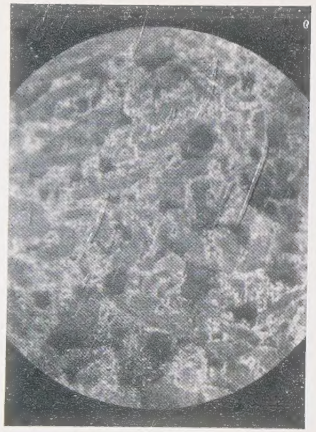


Bild 5

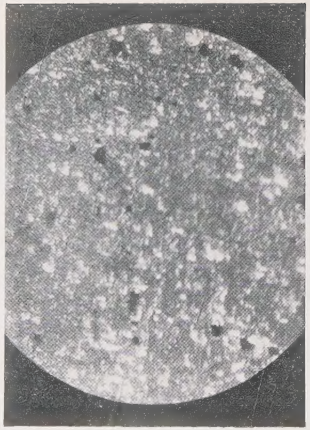


Bild 6

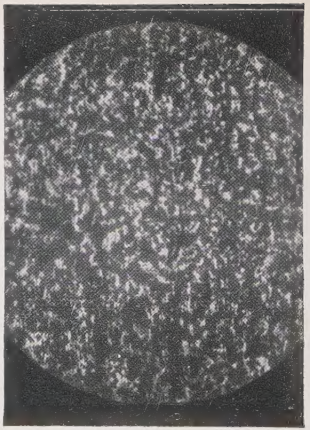


Bild 7

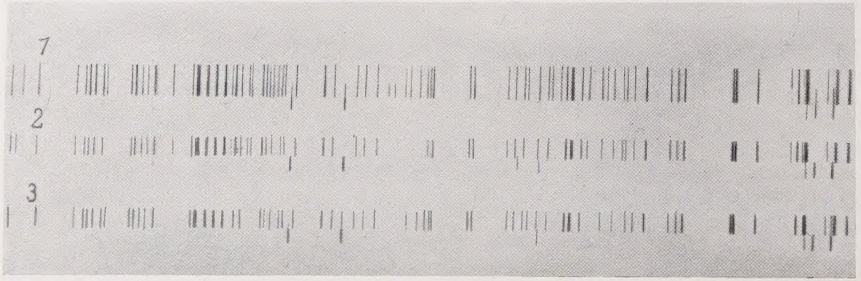


Bild 8